



23 JAN 2005

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2004年2月19日(19.02.2004)

**PCT** 

(10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

WO 2004/014658 A1

富田 嘉彦 (TOMITA, Yoshihiko) [JP/JP]: 〒299-0265 千 葉県 袖ヶ浦市 長浦580-32 三井化学株式会社内

Chiba (JP). 楠本 征也 (KUSUMOTO, Masaya) [JP/JP];

〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/010006

B41M 5/00, B41J 2/01

(22) 国際出願日:

2003 年8 月6 日 (06.08.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

化学株式会社内 Chiba (JP).

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ. DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) 優先権データ: 特願2002-231701

2002年8月8日(08.08.2002)

規則4.17に規定する申立て:

USのみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化 学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 忠 (ISHIDA, Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦 市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

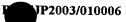
(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体

(57) Abstract: An ink-jet recording medium having a support and, provided thereon, at least one ink receiving layer containing polymeric organic particles, characterized in that said polymeric organic particles have a glass transition temperature of 40 °C or higher, and are amphoteric polymeric organic particles having both functional groups of cationic groups and anionic groups. The ink-jet recording medium is excellent in ink absorbing property, coloring concentration, gloss, and the resistance to water, light and yellowing, in particular, excellent in ink absorbing property, coloring concentration, gloss, and the resistance to light and yellowing.

(57) 要約: 本発明は、インク吸収性、発色濃度、光沢、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れ、とりわけインク吸収性、 発色濃度、耐光性、耐黄変性に優れるインクジェット記録媒体を提供するものである。該インクジェット記録媒体 は、支持体上に高分子有機粒子を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体であって、該 高分子有機粒子は40℃以上のガラス転移温度を有しており、かつ該高分子有機粒子の粒子表面にカチオン性基とア ニオン性基の両方の官能基を有する両性の高分子有機粒子であることを特徴としている。





# 明 細 書

# インクジェット記録媒体

5

# 技術分野

本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに適用 されるインクジェット記録媒体に関するものである。

10

15

20

25

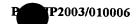
# 背景技術

近年、インクジェット記録方式は印刷技術の向上により写真同等の画質が得られるようになってきている。画質向上のために印刷時のインク量が増大し、印刷速度も高速化されているため、インクを瞬時に吸収し、大量のインクを吸収確保できる性能がより高度に求められてきている。現在では、微粒子シリカやアルミナのような無機粒子を用いて記録媒体上に空隙を有する層を設け、その空隙によってインクを吸収させる空隙型が主流となっている。画質の向上のためこれら無機粒子はより微小なものが使用されるようになってきたが、微小になるほど表面積は劇的に増加し、該無機粒子の表面活性が高いために、耐光性や耐黄変性が著しく低下するという問題がある。そこでこれら無機粒子に変わって有機粒子を使用することが、提案されている。

特開2001-58461号公報や特開平8-216504号公報には特定の アクリル酸エステル系モノマーを共重合したカチオン性添加物が、無機粒子を配 合せずに使用した場合、耐水性、耐光性に優れた記録媒体が得られることが開示 されている。

しかし、これらのカチオン性添加物では、有機粒子が最密充填して十分な空隙 が得られないため満足できるインク吸収性が得られないという問題があった。

このような最密充填を防止するために、特開平9-296067号公報、特開 平9-296068号公報では感熱ゲル化剤により有機粒子を凝集させる方法が



提案されている。しかしながら、これらの方法では凝集の制御が難しく、均一な空隙層が設けられないため部分的に吸収性が変化したり、凝集体の粒子径が大きくなり発色濃度が低下するという問題があった。

一方、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子については、特開平6-227114号公報にインクジェット記録用シートへの適用が開示されている。実施例には最低造膜温度が9℃であるアコスターC122(三井サイアナミッド社製)の使用のみが例示されており、該両性イオンラテックスは顔料の接着剤として使用されている。この技術では、支持体への接着性や記録シートの表面強度、耐水性が向上し、さらに通常接着剤として使用される水性エマルジョン型高分子ラテックスに比べてインクの吸収性が改善される。しかし、該両性イオンラテックスは接着剤として用いられる造膜性の高いエマルジョンであるため、顔料を併用しなければインクはまったく吸収せず、従って顔料の併用が必須となっている。またこの顔料の好ましい例としてインク吸収性の低下を補うため微粒シリカが開示されているが、これでは耐光性や耐黄変性の低下は防げない。

また、特公平7-45526号公報には、カチオン性単量体、エチレン性不飽 和カルボン酸単量体、脂肪族共役ジエン系単量体、及びその他単量体をカチオン 性乳化剤を用いて重合するカチオン性ラテックスの製造方法が開示されている。 前記公報に記載の技術では、該ラテックスは脂肪族共役ジエン系単量体を必須と しているが、該ラテックスをインクジェット記録媒体に適用した場合、脂肪族共 役ジエン系単量体に由来する残存二重結合によりラテックスの耐光性が低下する ため、印刷物の長期保存性に問題が生じる。

本発明の目的は、上記の課題を解決するためにインク吸収性に優れ、且つ、発 色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録媒体を提供する ことにある。

25

20

5

10

15

#### 発明の開示

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、支持体上に高分 子有機粒子を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体

20

25

において、該高分子有機粒子として40℃以上のガラス転移温度(Tg)を有し、かつカチオン性基とアニオン性基を有する両性の高分子有機粒子を使用することにより、優れたインク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

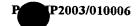
- 5 即ち、本発明は、以下の[1]~[4]に記載した事項により特定される。
  - [1] 支持体上に高分子有機粒子を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体であって、該高分子有機粒子が40℃以上のガラス転移温度(Tg)を有し、かつカチオン性基とアニオン性基を有する両性の高分子有機粒子であるインクジェット記録媒体。
- 10 [2] 該高分子有機粒子が、不飽和二重結合を有する単量体の(共)重合体、 或いは該(共)重合体を主成分とする高分子有機粒子である[1]記載のインク ジェット記録媒体。
  - [3] 該高分子有機粒子が、脂肪族共役ジエン系単量体を含まない単量体を(共) 重合して得られた高分子有機粒子である、[1]または[2]記載のインクジェット記録媒体。
    - [4] 該高分子有機粒子の重量平均粒子径が1~1000nmである、[1]~ [3] のいずれかに記載のインクジェット記録媒体。

本発明におけるインクジェット記録媒体は、支持体上に高分子有機粒子を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体であって、該高分子有機粒子のガラス転移温度が40℃以上であり、かつ該高分子有機粒子がカチオン性基とアニオン性基を有する両性の高分子有機粒子であるインクジェット記録媒体である。該インクジェット記録媒体が優れたインク吸収性、発色濃度、耐水性を発現する理由は明らかでないが、以下のように推察している。

高分子有機粒子を支持体上に塗工すると、水が支持体へ浸透したり乾燥で水が 飛散するので高分子有機粒子が高濃度となり、粒子間の凝集に至って、最終的に は水がなくなる。この過程において、カチオン性粒子やアニオン性粒子を用いた 場合は粒子間の凝集が起こりにくいため、ほぼ最密充填に至って水がなくなる。

これに対して、両性の高分子有機粒子は両イオン性を有するため凝集が起こりやすく、最密充填に至る前に粒子同士の凝集が起こり、空隙が増加する。また、

25



本発明の、両性の高分子有機粒子のガラス転移温度は40℃以上であるため、乾燥の過程での粒子の溶解、融着が発生しにくく、生じた空隙はそのまま保持され、インク吸収性が優れたものになると考えられる。さらに、両性の高分子有機粒子はカチオン性基を有するため、インク中のアニオン性染料が静電的に定着し、発色濃度や耐水性に優れたものになると考えられる。

# 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の係るインクジェット記録媒体について具体的に説明する。

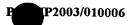
10 本発明におけるインクジェット記録媒体は、支持体上に両性の高分子有機粒子 を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体である。

ここでいうインク受容層とは、支持体上に設けたインクを吸収できる層すべて のことであり、支持体上に多層を有するインクジェット記録媒体の場合、そのう ちの少なくとも一層に本発明の高分子有機粒子が含まれるものである。

本発明におけるアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子のガラス転移温度(Tg)は40 C以上であり、好ましくは60 C以上である。ガラス転移温度(Tg)が40 C未満では粒子間の融着により空隙が減少し易く、インク吸収性が低下する。

なお、本発明におけるガラス転移温度 (Tg) は、JIS K 7121に基 20 づきDSC曲線から求めることができる。

本発明において、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子にアニオン性基を導入する方法としては、アニオン性基を有する開始剤を使用する方法、アニオン性基を有する界面活性剤を使用する方法が挙げられる。また、カチオン性基を導入する方法としては、カチオン性基を有する開始剤を使用する方法、カチオン性基を有する単量体を使用する方法、カチオン性基を有する単量体を使用する方法、カチオン性基を有する界面活性剤を使用する方法が挙げられる。アニオン性基を導入する方法としてアニオン性基を有する単量体を使用し、カチオン性基を導入する方法としてカチオン性基を有する開始剤、カチオン性基を有する界面活性剤を使用した場合、重合する高分子有機粒子の安定性が向上す



るため、好ましい態様である。

また、本発明の両性を有する高分子有機粒子の好ましい態様としては、不飽和二重結合を有する単量体の(共)重合体、或いは該(共)重合体を主成分とする高分子有機粒子である。ここでいう該(共)重合体を主成分とする高分子有機粒子とは、不飽和二重結合を有する単量体の(共)重合体と他の成分、例えばシリカ等の無機粒子や水性ウレタン、オレフィン等のポリマー、更には紫外線吸収剤、蛍光増白剤といった化合物との複合粒子において、固形分換算で通常、粒子の50重量%以上が不飽和二重結合を有する単量体の(共)重合体からなる複合高分子有機粒子のことである。

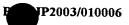
10 不飽和二重結合を有する単量体の例としては、

芳香族ビニル類; スチレン、2-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等

アクリル酸エステル類;イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、 イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、

- 15 2-エチルへキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボロニルアクリレート、その他の炭素原子数3万至20のアルキルアクリレート等
- 20 メタクリル酸エステル類;イソプロピルメタクリレート、nーブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tーブチルメタクリレート、nーヘキシルメタクリレート、2ーエチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、
- 25 フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、その他の炭素原子数 3 乃至 2 0 のメタクリレート等

水酸基含有ビニル類; 2ーヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4ーヒドロキシブチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、4ーヒドロキシブチルメタク



リレート等

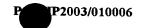
アミド類; アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等

- 5 ハロゲン化ビニリデン類;塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等
  ビニルエステル類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等
  その他;塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロプレン、エチレン、プロピレン、ビニルピロリドン、2ーメトキシエチルアクリレート、クリシジルアクリレート、グリシジル
   10 メタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、1,2,2,6,6ーペンタメチルー4ーピペリジル(メタ)アクリレート、2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジル(メタ)アクリレート、2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジル(メタ)アクリレート、2-(2'ーヒドロキシー5'ーメタクリロイルオキシエチルフェニル)ー2Hーベンゾトリアゾール等
- 15 が挙げられる。

また、アニオン性基を有する単量体の例としては、

不飽和カルボン酸類; アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸等

- 20 不飽和スルホン酸類;スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等不飽和リン酸類;モノ(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイロキシエチル)アシッドホスフェート等が挙げられる。
- 25 また、カチオン性基を有する単量体の例としては、 第3級アミノ基を有する単量体; N, Nージメチルアミノエチルアクリレート、 N, Nージメチルアミノエチルメタクリレート、N, Nージメチルアミノプロピ ルアクリレート、N, Nージメチルアミノプロピルメタクリレート、N, Nージ エチルアミノエチルアクリレート、N, Nージエチルアミノエチルメタクリレー



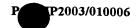
ト、N、N-ジェチルアミノプロピルアクリレート、N、N-ジェチルアミノプ ロピルメタクリレート等のN, N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート、N, N-ジアルキルアミノアルキルメタクリレート類、N、N-ジメチルアクリルア ミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、 N, N-ジエチルメタクリルアミド等のN, N-ジアルキルアクリルアミド、N. 5 N-ジアルキルメタクリルアミド類、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリル アミド、N、Nージメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、Nージメチル アミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド 等のN、N-ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、N、N-ジアルキルア ミノアルキルメタクリルアミド類、その他N-イソプロピルアクリルアミド、N, 10 N-ジメチルアミノ (2-ヒドロキシ) プロピルメタクリレート等 第4級アンモニウム塩基を含有する単量体;上記第3級アミノ基を含有する単量 体に、例えば、ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素等であるハロゲン化メチル基、 ハロゲン化エチル基、ハロゲン化ベンジル基等で4級塩化された単量体 が挙げられる。 15

また、高分子有機粒子の耐熱性を向上させる等の目的で、エチレングリコー ルジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレング リコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプ ロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレー ト、1、3ーブチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオール 20 ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレング リコールジアクリレート、1、6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペン チルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポ リプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリ レート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタント 25 リアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアク リレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル rクリレート、イソプロペニルー $\alpha$ ,  $\alpha$  -ジメチルベンジルイソシアネート、ア リルメルカプタン、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド等の架橋剤

10

15

20



を併用することも可能である。

また、(共) 重合体を得る場合に、必要に応じて t ードデシルメルカプタン、n ードデシルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルフォン酸、メタアリルスルフォン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤として使用することも可能である。

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の平均粒子径としては、1nm~1000nmが好ましく、より好ましくは1nm~500nm、さらに好ましくは1~300nmである。平均粒子径が1nm未満では十分な空隙が得られずインク吸収性が低下する場合があり、1000nmを超えると発色濃度が低下する場合がある。

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の重量平均分子量としては、好ましくは10000以上、より好ましくは30000以上、さらに好ましくは60000以上である。重量平均分子量が10000未満では、有機粒子の変形が起こりやすく空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

本発明におけるアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子は、 従来より公知の乳化重合法、あるいは機械乳化法に基づき製造することができる。 例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込 み重合する方法、モノマーを連続的に供給しながら重合する方法がある。その際 の重合温度としては通常30~90℃で行われ、実質的に有機粒子の水分散体が 得られる。

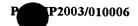
本発明の高分子有機粒子の製造に使用される開始剤としては、通常の乳化重合に使用される開始剤が使用でき、例えば、

カチオン性基を有する開始剤の例としては、2,2'-アゾビス(2-アミジノ プロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス {2-[N-(4-クロロフェニル)アミジノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス {2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-アリル

10

20

25



アニオン性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナト リウム等の過硫酸塩等、

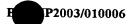
ノニオン性開始剤としては、クメンハイドロパーオキサイド、tーブチルハイドロパーオキサイド、ベングイルパーオキサイド、tーブチルパーオキシー2ーエチルへキサノエート、tーブチルパーオキシベングエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物;アグビスイソブチロニトリル、2,2'ーアグビス {2ーメチルーNー〔1,1ービス(ヒドロキシメチル)ー2ーヒドロキシエチル〕プロピオンアミド}、2,2'ーアグビス {2ーメチルーNー〔1,1ービス(ヒドロキシメチル)エチル〕プロピオンアミド}、2,2'ーアグビス [2ーメチルーNー〔2ーヒドロキシエチル〕プロピオンアミド]、2,2'ーアグビス(イソブチルアミド)二水和物等のアグ化合物等が挙げられる。

15 本発明の高分子有機粒子の製造に使用される分散剤としては、通常の乳化重合 に使用される分散剤が使用できるが、特にカチオン性界面活性剤、両性界面活性 剤、ノニオン性界面活性剤などが好ましく用いられる。

カチオン性界面活性剤は、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド類、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウムクロライド類、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド類、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリルベンジルジメチルアンモニウムなどのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド類、アルキルアミングアニジンポリオキシエタノール、アルキルピコリニウムクロライド等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ス テアリルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ステアリルジメチルアミンオキサイド

20



などのアルキルジメチルアミンオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルスルホベタイン等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

5 ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、tertーオクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、フェルラェノキシエチルポリエトキシエタノール、フェルフェノキシエチルポリエトキシエクノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子に、カチオン性やアニオン性の粒子を併用することもできる。このようなカチオン性やアニオン性の粒子を単独で支持体上に塗工、乾燥すると、粒子が最密充填を起こしインク吸収性が低下するが、両性粒子が存在することで最密充填が抑制されインク吸収性が優れたものになる。カチオン性やアニオン性の粒子としては無機粒子、有機粒子が使用できるが、発色濃度、耐光性、耐水性に優れたものになる場合があるので、カチオン性の有機粒子が好ましい。

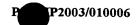
本発明のインクジェット記録媒体には、表面強度や光沢を向上させる目的でバインダー機能を有するポリマーを含有させてもよい。バインダー機能を有するポリマーとしては、例えば、水溶性ポリマーや、水不溶性ポリマーの水分散体などが挙げられる。以下に詳しく述べる。

水溶性ポリマーとしては、例えば、

カチオン系水溶性ポリマーである、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、 ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリンージアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリルアンスはその塩と二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩ー二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン

15

20



又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノエチル (メタ) アクリレート4級塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩ーアクリルアミド 共重合体、アミンーカルボン酸共重合体等が挙げられる。

また、ノニオン系水溶性ポリマーである、ポリビニルアルコール又はその誘導体;酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体;ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体;その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体;ポリアクリルアミド又はその誘導体;ポリメタクリルアミド又はその誘導体;ポリメタクリルアミド又はその誘導体;ポ

10 さらに水不溶性ポリマーの水分散体としては、例えば、

カチオン性及び/又はノニオン性のアクリル系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレートーブタジエン共重合体)、SBR系ポリマー(スチレンーブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレンー酢酸ビニル共重合体)の水分散体等が挙げられる。

特に耐黄変性に優れるという特徴から、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、アクリル系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)の水分散体が好ましい。またカチオン性の水溶性ポリマー、カチオン性の水不溶性ポリマーを使用した場合、記録媒体の発色濃度や耐水性が向上することがあるため、好ましい。

さらに、本発明のインクジェット記録媒体には、その他に、濡れ剤、帯電防止剤、酸化防止剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、耐水化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光増白剤、着色顔料、着色染料、浸透剤、発泡剤、離型剤、抑泡剤、消泡剤、流動性改良剤、増粘剤等を含んでいてもよい。

25 また、支持体上にインク吸収性の優れるシリカ等の顔料とそのバインダーであるポリビニルアルコール等の接着剤を含有する層を設け、さらにその上層に本発明の高分子有機粒子を含有する層を設けることで、インク吸収性に優れた記録媒体が得られる場合がある。

本発明において、支持体としては、従来からインクジェット用記録シートに用

10

15

20



いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、非塗工紙、塗工紙等の紙支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、プラスチック支持体、不織布、布、織物、金属フィルム、金属板、及びこれらを貼り合わせた複合支持体を用いることができる。

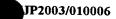
プラスチック支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファン、ポリナイロン等のプラスチックシート、フィルム等が好ましく使用される。これらのプラスチック支持体は透明なもの、半透明なもの、及び不透明なものを用途に応じて適宜使い分けることができる。

また支持体には白色のプラスチックフィルムを用いることも好ましい。白色のプラスチック支持体としては、少量の硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料をプラスチックに含有させたものや、微細な空隙を多数設けて不透明性を付与した発泡プラスチック支持体、及び白色顔料(酸化チタン、硫酸バリウム)を有する層を設けた支持体を用いることができる。

本発明においては支持体の形状は限定されないが、通常用いられるフィルム状、シート状、板状等の他に、飲料缶のような円柱状、CDやCD-R等の円盤状、その他複雑な形状を有するものも支持体として使用できる。

本発明において高分子有機粒子を支持体上に塗工する場合には、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキソグラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、フローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター等の従来既知の塗工方法を用いることができる。

また光沢を付与する場合には、例えば一般的なカレンダー処理、例えばスーパ 25 ーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけ たロール間を通過させて塗層表面を平滑化する従来既知の方法を用いることがで きる。また、一般的に印刷用キャストコート紙の製造で行われている、直接法、 凝固法、リウエット法(再湿潤法)、プレキャスト法などのキャストコーティング 法も好ましく用いることができる。



# [実施例]

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、部及び%は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示 す。

# [実施例1]

10

15

20

25

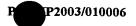
<アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の作製>

脱イオン水600. 0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1. 5 部を反応容器に仕込み、塩酸水溶液でpHを2に調整した。さらに窒素気流下で65℃に昇温し、2,2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩3.0部を添加した。これとは別に、スチレン120.0部、tーブチルメタクリレート135.0部、2ーヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸15.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド6.0部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持し、脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。その結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。水性組成物は不揮発分30%、pH2.7であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径70nm、ガラス転移温度(Tg)は105℃であった。

#### <記録シートの作製>

坪量 $105 \text{ g/m}^2$ の上質紙に、絶乾状態で $20 \text{ g/m}^2$ の塗工量になるように、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物を塗工し、キャストコーティング法、具体的には、表面温度が $70 ^{\circ}$ Cに保たれた鏡面ロールに、線圧50 k g/cmで圧接しながら乾燥させた。その結果、実施例10の記録シートが得られた。

# [実施例2]



<アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の作製>

脱イオン水600.0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.5 部を反応容器に仕込み、塩酸水溶液でpHを2に調整した。さらに窒素気流下で65℃に昇温し、2,2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩3.0部を添加した。これとは別に、スチレン120.0部、tーブチルメタクリレート144.0部、2ーヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸6.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド6.0部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持し、脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。その結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。水性組成物は不揮発分30%、pH2.7であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径65nm、ガラス転移温度(Tg)は103℃であった。

# 15 <記録シートの作製>

10

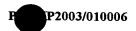
25

上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シート を作製した。

#### [比較例1]

20 〈カチオン性有機粒子の作製〉

脱イオン水600.0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.5 部を反応容器に仕込み、窒素気流下で65℃に昇温し、2,2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩3.0部を添加した。これとは別に、スチレン150.0部、メチルメタクリレート135.0部、2ーヒドロキシエチルメタクリレート15.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.2部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持し、脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。その結果、カチオン性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。水性組成物は不揮発分30%、pH



5. 4であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径70nm、ガラス転移温度(Tg)は103℃であった。

# <記録シートの作成>

5 上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シート を作製した。

#### [比較例2]

<アニオン性有機粒子の作製>

脱イオン水600.0部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.6部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、過硫酸カリウム1.8部を添加した。これとは別に、スチレン75.0部、メチルメタクリレート180.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸15.0部を脱イオン水120.0部中にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.6部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持し、脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。その結果、アニオン性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。水性組成物は不揮発分30%、pH2.4であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径105nm、ガラス転移温度(Tg)は105℃であった。

# <記録シートの作成>

上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シート を作製した。

# 「比較例3]

25

<低Tgで両性の高分子有機粒子の作製>

脱イオン水600.0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.5 部を反応容器に仕込み、塩酸水溶液でpHを2に調整した。さらに窒素気流下で



65℃に昇温し、2, 2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩3.0部を添加した。これとは別に、スチレン120.0部、n-ブチルアクリレート14.0部、2ーヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸6.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド6.0部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持し、脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。その結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。水性組成物は、不揮発分30%、pH2.9であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径68nm、ガラス転移温度(Tg)は16℃であった。

# <記録シートの作製>

上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シート を作製した。

15

20

25

10

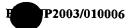
5

#### 「比較例4]

<共役ジエン単量体を共重合させた両性の高分子有機粒子の作製>

脱イオン水792.0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.6 部、2,2'ーアゾビス(2ーアミジノプロパン)二塩酸塩15部、スチレン260.0部、メチルメタクリレート35.0部、メタクリル酸15.0部、ブタジェン15.0部をオートクレーブに仕込み、窒素置換下で50℃に昇温した。重合転化率が80%に達したところで、60℃に昇温した。重合転化率が99%に達したところで冷却し、乳化物中の未反応物をストリッピングにより除去し、両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られた。この水性組成物を脱イオン水で不揮発分が30%になるように調整した。水性組成物は、不揮発分30%、pH5.3であり、高分子有機粒子は、電子顕微鏡観察による平均粒子径80nm、ガラス転移温度(Tg)93℃であった。

#### <記録シートの作製>



上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シート を作製した。

#### [比較例5]

5 <市販の両性の高分子有機粒子の使用>

<記録シートの作製>

市販の両性ラテックスであるアコスターC 1 2 2 〔三井サイテック(株)〕(固形分40%、粒子径0.2 $\mu$ m、最低造膜温度9 $^{\circ}$ C)を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シートを作製した。

10

#### [評価方法]

記録シートの品質評価結果を表1及び表2に示す。評価は以下の方法により行った。

# 15 <光沢の測定方法>

光沢の測定は、JIS Z8741に基づき、変角光沢計 GM-3D型(村上色彩技術研究所社製)を使用して、記録シート表面の60°での光沢度を測定した。

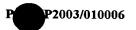
#### 20 <発色濃度の測定方法>

市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM2000C)を用いて、ブラックインクとシアンインクのベタ印刷を行い、ベタ部の光学反射 濃度をマクベス濃度計(RD-918)で測定した。

#### 25 <インク吸収性の測定方法>

インク吸収性を評価するため、セット性と画像ムラについて評価した。 (セット性)

市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM800C)を 用いて、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインクを縦



方向にベタ印刷し、プリンターから排出された直後に、上部にPPC用紙を押しつけて、インクがPPC用紙へ転写される度合いを目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

〇:インクの転写がなく、インク吸収性に優れる。

5 Δ:インクの転写がわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

×:インクの転写が多く、インク吸収性が実用レベル以下である。

#### (画像ムラ)

市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM800C)を 用いて高精細カラーデジタル標準画像データ(ISO/JIS-SCID)の女 性の写真を印刷し、画像のムラを目視で評価した。インク吸収性が劣る場合には インクが十分吸収されずに画像にムラが生じる。評価基準は以下の通りである。

〇:画像ムラがなく、インク吸収性に優れる。

△:画像ムラがわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

×:画像ムラが多く、インク吸収性が実用レベル以下である。

15

10

#### <耐水性の測定方法>

市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM800C)を用いて、ブラックインクで文字印刷を行い、これに水を一滴垂らし、一日放置後のにじみの状態を目視で判定した。評価基準は以下の通りである。

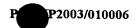
20 ○: にじみがほとんどない。

△: にじみがわずかにあるが、実用レベルである。

×:にじみがあり、実用レベル以下である。

#### <耐光性の測定方法>

25 市販のインクジェットプリンター(セイコーエプソン社製、PM800C)を 用いて、マゼンタインクのベタ印刷を行った。キセノンフェードメーターを用い て、印刷した記録シートに100時間光照射し、光照射前に対する光照射後の光 学反射濃度の残存率を耐光性とした。光学反射濃度はマクベス濃度計(RD-9 18)で測定した。



# <耐黄変性の測定方法>

カーボンアークフェードメーターを用いて、印刷していない記録シートに 7 時間光照射し、光照射した前後の色差を測定した。色差( $\Delta$ E)は  $L^*a^*b^*$ (C I Eに準拠した表示方法)に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、 $\Delta$ E =  $\{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ で算出した。色差が大きいほど色劣化が生じていることを示す。

表1

5

	高分子有機粒	子の物性	インク吸収性		発色濃度	
	粒子イオン性	粒子Tg	セット性	画像ムラ	ブラック	シアン
実施例1	両性	105℃	0	0	2.05	1.98
実施例2	両性	103℃	0	0	2.07	1.97
比較例1	カチオン性	103℃	Δ	×	2.05	1.98
比較例2	アニオン性	105℃	Δ	×	1.24	1.33
比較例3	両性	16℃	×	×	測定不能	測定不能
比較例4	両性	93°C	Δ	Δ	1.88	1.82
比較例5	両性	(MFT9°C)	×	×	測定不能	測定不能

MFT:最低造膜温度

10

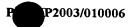
衣之				
	光沢	耐水性	耐光性	耐黄変性
実施例1	63	0	84%	1.1
実施例2	59	0	85%	1.1
比較例1	53	0	85%	1.1
比較例2	54	×	64%	1.2
比較例3	50	測定不能	測定不能	測定不能
比較例4	52	0	48%	1.8
比較例5	47	測定不能	測定不能	測定不能

産業上の利用可能性

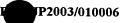
15

本発明によれば、インク吸収性、発色濃度、光沢、耐水性、耐光性、耐黄変性





に優れ、特にインク吸収性、発色濃度、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録媒体を得ることができる。



#### 請求の範囲

- 1. 支持体上に高分子有機粒子を含むインク受容層を少なくとも1層設けたインクジェット記録媒体であって、該高分子有機粒子が40℃以上のガラス転移温度(Tg)を有し、かつカチオン性基とアニオン性基を有する両性の高分子有機粒子であるインクジェット記録媒体。
- 2. 該高分子有機粒子が、不飽和二重結合を有する単量体の(共)重合体、或いは該(共)重合体を主成分とする高分子有機粒子である、請求項1記載のインクジェット記録媒体。
- 10 3. 該高分子有機粒子が、脂肪族共役ジエン系単量体を含まない単量体を(共) 重合して得られた高分子有機粒子である、請求項1記載のインクジェット記録媒 体。
  - 4. 該高分子有機粒子の重量平均粒子径が1~1000nmである、請求項1 ~3のいずれかに記載のインクジェット記録媒体。

15

5

20

25

A CT ACC	TELOATION OF GUIDINGE A CATTER		···		
Int.	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> B41M5/00, B41J2/01				
According t	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELD	S SEARCHED				
Minimum d	ocumentation searched (classification system followed	by classification symbols)			
Int.	Cl' B41M5/00, B41J2/01				
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the	e extent that such decuments are included	:		
JITSI	iyo Shinan Koho 1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koh	o 1994–2003		
	i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koh			
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		<del></del>		
Category*	Citation of document, with indication, where ap	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Х	US 6001466 A (Canon Kabushik	xi Kaisha).	1-4		
	14 December, 1999 (14.12.99)	-	<b>.</b> .		
	Column 13, line 48 to column Synthesis examples 1, 3, 7, 8	14, line 44;			
	1, 3, 10, 11, 12; Claims	o, o, examples			
	& JP 10-292137 A				
E,X	JP 2003-251934 A (Arakawa Ch	emical Industries.	1-4		
	Ltd.),				
	09 September, 2003 (09.09.03) Claims; Par. Nos. [0021] to	00231: examples			
	(Family: none)	[0023]; examples			
		·			
1					
	•	·			
× Further	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
	categories of cited documents:	"T" later document published after the inte	rnational filing date or		
conside	ent defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	priority date and not in conflict with the understand the principle or theory und	erlying the invention		
date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.	claimed invention cannot be red to involve an inventive		
		step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the	claimed invention cannot be		
special	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive ster combined with one or more other such	when the document is		
means combination being obvious to a per document published prior to the international filing date but later "&" document member of the same pate			skilled in the art		
than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search 11 November, 2003 (11.11.03)  Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)					
	ailing address of the ISA/	Authorized officer			
Japa	nese Patent Office				
Facsimile No.		Telephone No.			



Category*	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	T
E, X	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	JP 2003-291518 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023]; examples (Family: none)	1-4
Α .	US 5910359 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text; all drawings & JP 9-156211 A	1-4
A	JP 11-348415 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-4
	JP 7-1835 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 06 January, 1995 (06.01.95), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2002-86905 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 March, 2002 (26.03.02), Full text (Family: none)	1-4
	US 2002/0182378 A1 (Tadashi ISHIDA et al.), 05 December, 2002 (05.12.02), Full text & JP 2002-46347 A	1-4
·		. '







Α.	発明の属する分野の分類	(国際特許分類	(IPC)	)
----	-------------	---------	-------	---

Int. Cl7 B41M5/00, B41J2/01

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2003年

日本国登録実用新案公報日本国実用新案登録公報

1994-2003年1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

	らと認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6001466 A (Canon Kabushiki Kaisha) 1999. 12. 14, 第13欄第48行-第14欄44行、合成 例1,3,7,8,9、例1,3,10,11,12、特許請求の範囲 & JP 10-292137 A	1-4
EX	JP 2003-251934 A (荒川化学工業株式会社) 2003.09.09,特許請求の範囲、【0021】-【002 3】、実施例 (ファミリーなし)	1-4

# 区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献



# 国際出願番号 PCT/JP03/10006

C(続き).	関連すると認められる文献	·
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-291518 A (荒川化学工業株式会社) 2003.10.15,特許請求の範囲、【0021】-【002 3】,実施例, (ファミリーなし)	1-4
<b>A</b> .	US 5910359 A (Fuji Photo Film Co.,Ltd.) 1999. 06. 08, 全文全図 & JP 9-156211 A	1-4
Α .	JP 11-348415 A (東洋紡績株式会社) 1999. 12. 21,全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 7-1835 A (三井東圧化学株式会社) 1995.01.06,全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-86905 A (三井化学株式会社) 2002.03.26,全文 (ファミリーなし)	1-4
A	US 2002/0182378 A1 (Tadashi Ishida et a l.) 2002. 12. 05, 全文 & JP 2002-46347 A	1-4
,		